

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178682

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C21D 6/00

(21)Application number : 10-349460

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : KUSHIDA TAKAHIRO
MIYATA YOSHIO
KONDO KUNIO
OMURA TOMOHIKO**(54) STEEL FOR OIL WELL EXCELLENT IN SULFIDE STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce steel for an oil well having excellent SSC resistance and 110 ksi YS and to provide a method for inexpensively producing it.

SOLUTION: This steel for an oil well is composed of low alloy steel contg., by weight, 0.2 to 0.35% C, 0.2 to 0.7% Cr, 0.1 to 0.5% Mo and 0.1 to 0.3% V, in which the total of precipitated carbides is 2 to 5 wt.%, and, among which, the ratio of MC type carbides is 8 to 40 wt.%, and, this steel for an oil well is producible by subjecting the steel having the above chemical compsn. only to quenching from the temp. equal to or above the A3 transformation point and tempering at 650° C to the temp. equal to or below the Ac1 transformation point.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178682

(P2000-178682A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 F
C 2 1 D 6/00		C 2 1 D 6/00	F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-349460

(22) 出願日 平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 榑田 隆弘

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 宮田 佳織

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐硫化物応力腐食割れ性に優れる油井用鋼

(57) 【要約】

【課題】 耐SSC性に優れたYSが110ksi以上の油井用鋼とその安価な製造方法を提供する。

【解決手段】 重量%で、C: 0.2~0.35%、Cr: 0.2~0.7%、Mo: 0.1~0.5%、V: 0.1~0.3%を含む低合金鋼からなり、析出している炭化物の総量が2~5重量%であり、そのうちMC型炭化物の割合が8~40重量%の油井用鋼で、この油井用鋼は上記の化学組成を有す鋼に、 A_1 変態点以上の温度からの焼入れと、650℃以上、 A_1 変態点以下での焼戻しを施すだけで製造可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C：0.2～0.35%、Cr：0.2～0.7%、Mo：0.1～0.5%、V：0.1～0.3%を含む低合金鋼からなり、析出している炭化物の総量が2～5重量%であり、そのうちMC型炭化物の割合が8～40重量%であることを特徴とする耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用鋼。

【請求項2】重量%で、C：0.2～0.35%、Cr：0.2～0.7%、Mo：0.1～0.5%、V：0.1～0.3%を含む低合金鋼を、A₁変態点以上で焼入れした後、650℃以上、A_{c1}変態点以下で焼戻すことを特徴とする請求項1に記載の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐硫化物応力割れ性に優れた低合金鋼に関し、より詳しくは、油井やガス井用のケーシングやチュービングおよび掘削用のドリルパイプの素材として用いて好適な高強度かつ高耐食性の低合金鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のエネルギー事情の逼迫に伴い、硫化水素を含む原油や天然ガスの掘削、輸送、貯蔵などを必要とする情勢になっている。特に、油井の深井戸化、輸送効率の向上、さらには低コスト化のために、この分野で用いられる材料については、これまで以上に高強度化が要求されている。

【0003】具体的には、これまでは降伏応力（YS）80～95ksi級の鋼管が広く用いられていたが、最近では、110ksi級が使用されるようになり、125級以上の要求も高まりつつある。

【0004】耐硫化物応力割れ性（以下、耐SSC性という）に優れた従来鋼としては、(a) 80～90%以上のマルテンサイト組織鋼、(b) 粗大な炭化物を含まない鋼、(c) 非金属介在物の少ない清浄鋼、(d) 高温焼戻し鋼、(e) 細粒組織鋼、(f) 高降伏比鋼、(g) 低Mn-低P-低S鋼、(h) 不溶性窒化物を多く含む鋼、(i) Zr添加鋼がある。

【0005】上記の耐SSC性に優れた高強度低合金鋼を得るための方法には種々の方法があり、その代表的な方法としては、急速加熱法（特開昭54-117311号公報、同61-9519号公報）や短時間焼戻し法（特開昭58-25420号公報）などがある。

【0006】上記(a)～(i)の従来鋼のうち、(b)の粗大な炭化物を含まない鋼は、「鉄と鋼、76(1990)、p.1364」にも示されるように、粗大な炭化物がSSCの起点となる点を考慮し、粗大な炭化物を含まない鋼として開発された鋼である。

【0007】そして、この粗大な炭化物を含まない鋼は、粗大な炭化物が残存したり、析出成長しないよう

に、種々の成分設計を施したCrを含む低合金鋼を用い、焼入れ後主として短時間焼戻し処理を施すことにより製造可能とされている。

【0008】これは、耐SSC性が必要とされる鋼では、一般に、焼入れによってCの固溶したマルテンサイト組織とし、その後焼戻し処理を施して微細な炭化物を析出させる。このため、素材鋼には、通常、焼入性を高めるためにCrを添加した低合金鋼が用いられる。

【0009】また、焼戻し温度が低い場合には、炭化物が旧オーステナイト粒界に膜状に析出するので、これを防ぐために適量のMoを添加した低合金鋼を用い、高温焼戻しすることも行われている。

【0010】さらに、析出した炭化物は、焼戻し時間が長いと成長して粗大化するので、より短時間に焼戻しするために誘導加熱手段を用いることも行われている。

【0011】このほか、炭化物は粒界上に析出して粗大化しやすい傾向にあるので、炭化物の分散を図るために、種々の細粒化手段も採られている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来知られているCrとMoを含む低合金鋼の炭化物は、M₂₃C₆型、M₇C₃型およびM₂₃C₆型として析出する。そのうちのM₂₃C₆型は、粗大化しやすい炭化物である。熱力学的には、M₂₃C₆型、M₇C₃型、M₂₃C₆型の順に安定であるので、CrとMoを含む焼入れ焼戻し鋼では、粗大なM₂₃C₆型の炭化物がどうしても析出する。また、Mo量がきわめて高い場合には、M₂₃C₆型も析出する。このM₂₃C₆型の炭化物は、針状であり、応力集中係数が高いので、耐SSC性を低下させる。

【0013】ここで、上記のMは、「Metal」の略であり、Fe、Cr、Mo、Vなどの金属元素を意味し、MCを例示すれば、Fe₂C、Cr₂₃C₆などである。

【0014】上記の粗大なM₂₃C₆型の炭化物の析出抑制方法としては、短時間焼戻し処理が最も効果的であり、このため、従来はこの短時間焼戻し処理法が主として用いられてきたことは前述した通りである。しかし、この短時間焼戻し処理法は、誘導加熱設備の設置が必須であり、過大な設備投資を必要とする。

【0015】また、十分な細粒化を達成するためには、熱処理を2回以上施したり、焼入れ温度を低くしたりする必要がある。その結果、熱処理コストが高くなるだけでなく、合金元素の固溶量が少なくなるために、合金元素の添加量を増やす必要があって材料コストが上昇する。

【0016】さらに、細粒化は、必然的に焼入性を下げるので、マルテンサイト組織を確保するためには高速冷却が必須になり、特別な冷却装置の設置が必要となって過大な設備投資を必要とする。

【0017】本発明の目的は、M₂₃C₆型に代表される粗大な炭化物を含まない、耐SSC性に優れた油井用

鋼、具体的には降伏応力 (YS) が 110ksi (758MPa) 以上で、かつ規格最小降伏応力 (SMYS) の 85% の応力付加時に NACE TM0177 浴中で SSC を生じない油井用鋼と、この油井用鋼を、合金元素の増量は勿論、誘導加熱設備や特別な冷却装置を用いることなく、簡単な熱処理を施すだけで得ることが可能な製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記

(1) の耐硫化物応力腐食割れ性に優れる油井用鋼と、
下記 (2) のその製造方法にある。

【0019】(1) 重量%で、C: 0.2~0.35%、Cr: 0.2~0.7%、Mo: 0.1~0.5%、V: 0.1~0.3% を含む低合金鋼からなり、析出している炭化物の総量が 2~5 重量% であり、そのうち MC 型炭化物の割合が 8~40 重量% である耐硫化物応力腐食割れ性に優れる油井用鋼。

【0020】(2) 重量%で、C: 0.2~0.35%、Cr: 0.2~0.7%、Mo: 0.1~0.5%、V: 0.1~0.3% を含む低合金鋼を、A₁ 変態点以上で焼入れした後、650℃ 以上、A_{c1} 変態点以下で焼戻す上記 (1) に記載の耐硫化物応力腐食割れ性に優れる油井用鋼の製造方法。

【0021】上記の本発明は、下記の知見に基づいて完成させた。すなわち、本発明者らは、炭化物には、前述した M₃C 型、M₇C₃ 型、M₂₃C₆ 型および M₂C 型の他に MC 型があり、この MC 型炭化物は、これらの炭化物のうち最も微細で粗大化しにくいことである。

【0022】また、上記の規格最小降伏応力 (SMYS) の 85% の付加応力時における NACE TM0177 浴中での耐 SSC 性は確保できないが、例えば、文献「Metallurgical Transactions A, 16A, May 1985, p. 935 "Sulfide Stress Cracking of High Strength Modified Cr-Mo Steels"」にも示されるように、耐 SSC 性の改善には 0.1% 程度の V 添加が有効なことに注目した。

【0023】そして、鋼の化学組成と炭化物が耐 SSC 性に及ぼす影響を詳細に調査した結果、次のことを知見した。

【0024】MC 型の炭化物量を単純に増やすと、かえって耐 SSC 性が低下する。これは、次の理由によるものと考えられる。

【0025】MC 型炭化物は微細なために、粗大な他の炭化物に比べ、単位体積当たりではマトリックスとの界面積が広くなり、水素のトラップ量が増加して耐 SSC 性が低下するものと考えられる。実際、MC 型の炭化物量が上記の範囲を外れる耐 SSC 性の劣る鋼の吸蔵水素濃度は、MC 型の炭化物量が上記の範囲内の鋼よりも高いことが確認された。

【0026】また、炭化物の総量が上記の範囲を外れる

場合に耐 SSC 性が低下する理由も上記と同様と考えらる。

【0027】ところが、炭化物の総量を 2~5 重量% に制限した上で、総炭化物中に占める MC 型炭化物の割合を 8~40 重量% にすれば、耐 SSC 性が飛躍的に向上し、規格最小降伏応力 (SMYS) の 85% の付加応力時における NACE TM0177 浴中での耐 SSC 性が確保される。

【0028】しかし、その対象鋼には、重量%で、C: 0.2~0.35%、Cr: 0.2~0.7%、Mo: 0.1~0.5% および V: 0.1~0.3% を必須成分として含む化学組成を有する鋼を用いる必要がある。これは、次の理由による。

【0029】すなわち、前述したように、多すぎる炭化物は、それだけ吸蔵水素濃度の増加を招いて耐 SSC 性を低下させるが、C と Cr の含有量がそれぞれ上記の上限値を超えると、炭化物の総量が上記の上限値の 5% を超え、V の含有量が上記の上限値を超えると、MC 型炭化物の割合が上記の上限値の 40% を超えるようになる。

【0030】また、MC 炭化物の M は、主として V であるが、Cr や Mo も含まれ、特に、Mo は V とともに共存しやすく、Mo 含有量が上記の上限値 0.5% を超えると、Mo の共存量が極端に多い MC 型炭化物となり、この MC 型炭化物が他の炭化物に比べれば微細ではあるが粗大であることが判明し、たとえその量が上記の範囲内の 8~40% であっても、水素をトラップする界面積が増加して吸蔵水素濃度の増加を招き、要求される耐 SSC 性が確保できなくなるためである。

【0031】なお、上記の事実は、従来にあっては、焼戻軟化抵抗を高める目的で高 Mo 化が進められてきたが、V 添加鋼においては逆に、低 Mo 化した方が耐 SSC 性が向上するという、全く予想外の結果が得られることを意味している。

【0032】そして、上記の炭化物総量と MC 型炭化物の割合は、上記の化学組成を有する鋼に、A₁ 変態点以上で焼入れし、次いで 650℃ 以上で焼戻すという、極めて単純な焼入れ焼戻し熱処理を施せば確保されることも判明した。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の油井用鋼とその製造方法について詳細に説明する。なお、以下において、「%」は「重量%」を意味する。

【0034】《炭化物》

総量：炭化物は、後述する化学組成を有する焼入れ焼戻し鋼においては、析出強化に欠かすことができないが、その総量が 2% 未満であると、YS が 110ksi 以上の強度を確保することが困難になる。逆に、その総量が 5% を超えると、水素をトラップする界面積が増加し、吸蔵水素濃度の増大を招いて耐 SSC 性が低下する。こ

のため、炭化物の総量は、2～5%と定めた。望ましい範囲は、2.5～4%である。

【0035】総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合：MC型炭化物は、炭化物の粗大化を防ぎ、耐SSC性の改善に効果がある。しかし、総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合が8%未満では、その効果に乏しい。逆に、その割合が40%を超えると、微細なだけに水素をトラップする界面積が増加し、吸蔵水素濃度の増大を招いて耐SSC性が低下する。このため、総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合は、8～40%と定めた。望ましい範囲は、10～35%である。

【0036】ここで、炭化物の総量と、総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合は、それぞれ次に述べる方法によって求められる値である。

【0037】総量の測定方法：被検体鋼から採取した重量 W_1 の試験片を、電解液（10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-残部メタノール）中に浸漬して電流密度20mA/cm²の条件で電気分解し、濾過径0.2μmのフィルターで濾過して得られた抽出残さ（炭化物）の重量 W_2 を求め、この重量 W_2 を試験片の重量 W_1 で除して求める。

【0038】MC型炭化物の割合算出方法：上記の抽出残さ（炭化物）を粉碎した試料を対象にX線回折を行い、 $M_{12}C$ 型炭化物の回折線強度に対するMC型炭化物の回折線強度の比から全炭化物中のMC型炭化物の重量割合を求める。その際、透過型電子顕微鏡で炭化物を直接観察するとともに、EDXでMC型と $M_{12}C$ 型の主たる構成元素の重量を求めてこれを検量線（標準試料）とする。

【0039】《鋼の化学組成》
C：Cは、焼入性を高め、強度を向上させるために必要な元素である。しかし、その含有量が0.2%未満では、焼入性が不足して所望の強度（YS \geq 110ksi）が得られない。逆に、その含有量が0.35%を超えると、炭化物の総量増加に伴ってトラップされる水素が増加する結果、耐SSC性が低下する。このため、C含有量は、0.2～0.35%とした。望ましい範囲は、0.2～0.3%である。

【0040】Cr：Crは、焼入性を高め、強度を上昇させるとともに耐SSC性を向上させる元素である。しかし、その含有量が0.2%未満では、焼入性が不足して所望の強度（YS \geq 110ksi）が得られない。逆に、その含有量が0.7%を超えると、炭化物の総量が増加し、これに伴ってトラップされる水素が増加する上に、 $M_{12}C$ 型の粗大な炭化物が析出して、耐SSC性が低下する。また、硫化水素を含む環境においては、腐食速度の増加とそれに伴う吸蔵水素濃度の増加を招く。このため、Cr含有量は、0.2～0.7%とした。望ましい範囲は、0.3～0.6%である。

【0041】Mo：Moは、Crと同様に、焼入性を向

上させて高強度を得るとともに、焼戻軟化抵抗を高めて耐SSC性を向上させる元素である。しかし、その含有量が0.1%未満であると、上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.5%を超えると、MC型炭化物の粗大化を招いて水素のトラップ量を増加させるだけでなく、 $M_{12}C$ 型の粗大な炭化物が析出して、耐SSC性が低下する。このため、Mo含有量は、0.1～0.5%とした。望ましい範囲は、0.2～0.4%である。

【0042】V：Vは、本発明において、最も重要な元素である。Vは、焼戻時に微細なSSCの起点となりにくいMC型炭化物として優先的に析出する。その結果、Cを固定するので、SSCの起点となりやすい $M_{12}C$ 型炭化物の析出を防止する。しかし、その含有量が0.1%未満では、上記の効果が得られない。一方、その含有量が0.3%を超えると、MC型炭化物の量が多くなりすぎて、トラップされる水素が増加して、耐SSC性が低下する。このため、Vの含有量は、0.1～0.3%とした。望ましい範囲は、0.15～0.25%である。

【0043】本発明の油井用鋼の素材鋼は、上記の4成分を必須成分と含む低合金鋼であればよく、他の成分については特に制限されない。しかし、工業的に製造するうえでは、下記の成分を含むものであることが好ましい。

【0044】Si：Siは、添加しなくてもよいが、後述するAlやMnなどの他の脱酸剤を用いない場合には、0.05%以上含有させるのがよい。また、Siには、脱酸作用の他に焼戻軟化抵抗を高めて耐SSC性を向上させる作用もあり、その効果は0.1%以上で顕著になる。しかし、0.5%を超えて含有させると、韌性が低下する。このため、添加する場合のSi含有量は、0.5%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.3%である。

【0045】Mn：Mnは、添加しなくてもよいが、他の脱酸剤を用いない場合、熱間加工性を向上させる場合などには、少なくとも0.05%以上含有させるのがよい。しかし、1.0%を超えて含有させると韌性が低下する。このため、添加する場合のMn含有量は、1.0%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.5%である。

【0046】Al：Alは、添加しなくてもよいが、他の脱酸剤を用いない場合には、少なくとも0.005%以上含有させるのがよい。しかし、0.1%を超えて含有させると介在物が多くなって韌性が低下する。また、油井管には、その管端に接続用のねじ切り加工が施されることが多いが、Alが多いとねじ切り部に介在物起因の欠陥が発生しやすくなる。このため、添加する場合のAl含有量は、0.1%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.05%である。

【0047】なお、本明細書でいうAlとは、いわゆるsol. Al（酸可溶Al）のことである。

【0048】Nb：Nbは、添加しなくてもよいが、添加すれば、結晶粒を細粒化し、結晶粒界における粗大な炭化物の析出を抑制する作用があり、その効果は0.005%以上の含有量で得られる。しかし、その効果は0.1%で飽和し、これ以上含有させると靱性が低下する。このため、添加する場合のNb含有量は、0.1%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.05%である。

【0049】Ti：Tiは、添加しなくてもよいが、添加すれば、鋼中に不純物として存在するNをTiNとして固定するので、焼入性向上の目的で添加される場合の後述するBがBNになるのを防ぎ、焼入性の向上に有効な固溶状態でBを存在させる作用がある。また、NをTiNとして固定する以上のTiには、焼入れ時は固溶状態で存在し、焼戻し時に炭化物などの化合物として微細に析出して焼戻軟化抵抗を高める作用があり、これらの効果は0.005%以上の含有量で顕著になる。しかし、0.05%を超えて含有させると、靱性が低下する。このため、添加する場合のTi含有量は、0.05%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.03%である。

【0050】B：Bは、添加しなくてもよいが、上記したように、添加すれば、焼入性を向上させる作用があり、特に厚肉材の焼入性を改善するのに有効であり、0.0001%以上の含有量でその効果が顕著になる。しかし、0.005%を超えて含有させると、靱性が低下する。このため、添加する場合のB含有量は、0.005%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.002%である。

【0051】Zr：Zrは、添加しなくてもよいが、添加すれば、上記のTiと同様に、鋼中に不純物として存在するNを窒化物として固定し、Bの焼入性向上効果を十分に発揮させる作用があり、0.01%以上の含有量でその効果が顕著になる。しかし、0.1%を超えて含有させると、介在物が増加して靱性が低下する。このため、添加する場合のZr含有量は、0.1%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.03%である。

【0052】W：Wは、添加しなくてもよいが、添加すれば、前述のMoと同様に、焼入性を高めて強度の向上に寄与するとともに、焼戻軟化抵抗を高めて耐SSC性を向上させる作用があり、これらの効果は0.1%以上の含有量で顕著になる。しかし、その効果は1.0%で飽和し、これ以上含有させるとコストが上昇するだけである。このため、添加する場合のW含有量は、1.0%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.5%である。

【0053】Ca：Caは、添加しなくてもよいが、添加すれば、鋼中に不純物として存在するSと反応して硫

化物を形成して介在物の形状を改善し、耐SSC性を向上させる作用があり、0.0001%以上の含有量でその効果が顕著になる。しかし、0.01%を超えて含有させると、靱性および耐SSC性が低下するだけでなく、鋼表面に欠陥が多発しやすくなる。このため、添加する場合のCa含有量は、0.01%以下とするのがよい。好ましい上限は、0.003%である。

【0054】なお、Caによる上記の効果は、Sの含有量によってその度合いが異なり、脱酸が十分でない場合には、かえって耐SSC性が低下するので、その含有量はS含有量と脱酸の程度に応じて調整することが肝要である。

【0055】P：Pは、鋼中に不可避免的に存在するが、その含有量が0.025%を超えると、結晶粒界に偏析して耐SSC性を低下させる。このため、その含有量は、0.025%以下とするのがよい。なお、Pの含有量は、低ければ低いほど好ましいが、過度の低減はコストの上昇を招く。Pは、0.01%程度含んでも実用上差し支えない。

【0056】S：Sは、上記のPと同様に、鋼中に不可避免的に存在するが、その含有量が0.01%を超えると、結晶粒界に偏析するとともに、硫化物系の介在物を生成して耐SSC性を低下させる。このため、その含有量は、0.01%以下とするのがよい。なお、Sの含有量は、上記のPと同様に、低ければ低いほど好ましいが、過度の低減はコストの上昇を招く。Sは、0.002%程度含んでも実用上差し支えない。

【0057】N：Nは、上記のP、Sと同様に、鋼中に不可避免的に存在するが、その含有量が0.01%を超えると、靱性および焼入性が低下する。このため、その含有量は、0.01%以下とするのがよい。なお、Nの含有量は低ければ低いほど好ましい。

O（酸素）：Oは、上記のP、S、Nと同様に、鋼中に不可避免的に存在するが、その含有量が0.01%を超えると、靱性が低下する。このため、その含有量は0.01%以下とするのがよい。なお、Oの含有量も低ければ低いほど好ましい。

【0058】《製造方法（熱処理条件）》本発明の油井用鋼は、上記に記載した化学組成を有する低合金鋼を常法にしたがって溶製し、得られた素材鋼に所定の熱間圧延加工（例えば、マンネスマン—マンドレル方式による熱間継目製管加工）を施して所定の製品形状（例えば、継目無鋼管）に仕上げた後、焼入れ焼戻し処理を施すことで製造することができる。

【0059】ここで、所定の製品形状に仕上げた後、焼入れ焼戻し処理を施すのは、次の理由による。すなわち、本発明で規定する化学組成を有する鋼は、一旦、焼入れしてマルテンサイト組織とし、その上で焼戻さないで、MC型炭化物が十分に析出せず、粗大な炭化物が残存して所望の耐SSC性が確保できないからである。

【0060】焼入れは、 A_1 変態点以上で施せばよく、上限温度は特に制限されない。しかし、焼入れ温度が950℃を超えると結晶粒度が粗大になりすぎて靱性が著しく低下する。このため、その上限温度は950℃とするのが好ましい。

【0061】焼戻しは、650℃以上、 A_{c1} 変態点以下で施す必要がある。これは、焼戻し温度が650℃未満であると、MC型炭化物の析出が十分でなく、粒界にフィルム状のセメントイトが残存することがあり、耐SSC性が低下するためである。また、焼戻し温度が A_{c1} 変態点を超えると、オーステナイト相が析出し、所望の強度が確保できなくなるためである。

【0062】なお、上記の焼入れ焼戻し処理に先立ち、熱間圧延後、950℃以上の温度で直接焼入れ処理を施*

*してもよい。しかし、この場合には、直接焼入れ後に長時間放置すると置き割れが発生する場合があるので、これを防ぐために600℃以下の温度で焼きなまし処理を施すのが好ましい。

【0063】

【実施例】表1に示す化学組成を有する16種類の低合金鋼を、150kg真空溶解炉を用いて溶製した。その際、鋼No. A～D、E～H、IとJ、KとL、MとNおよびOとPは、同じ溶湯を分湯した後、Vをはじめとする各成分の含有量を調整することにより、表1に示す化学組成を有する鋼とした。

【0064】

【表1】

表 1

鋼 No.	化 学 组 成 (重量%)																変態点 (℃)		区 分	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al	Ti	B	Nb	W	Zr	Ca	N	O	A ₃		A _{c1}
A	0.23	0.10	0.20	0.008	9	0.65	0.41	*0.05	0.025	0.015	8	-	-	-	-	38	24	835	735	比較例鋼
B	0.23	0.10	0.21	0.008	9	0.65	0.40	0.10	0.025	0.015	8	-	-	-	-	39	25	845	738	本発明例鋼
C	0.22	0.10	0.20	0.008	9	0.64	0.40	0.28	0.025	0.015	8	-	-	-	-	37	26	861	735	
D	0.23	0.11	0.20	0.008	9	0.64	0.40	*0.35	0.025	0.015	8	-	-	-	-	38	29	867	735	比較例鋼
E	0.27	0.24	0.46	0.007	8	0.51	0.28	*0.09	0.028	0.025	12	0.035	-	-	-	74	32	833	734	
F	0.27	0.24	0.47	0.007	8	0.50	0.29	0.16	0.027	0.026	11	0.035	-	-	-	77	35	841	733	本発明例鋼
G	0.27	0.25	0.46	0.007	8	0.50	0.29	0.30	0.026	0.025	12	0.034	-	-	-	79	36	856	734	
H	0.26	0.24	0.47	0.007	8	0.51	0.28	*0.39	0.027	0.027	12	0.034	-	-	-	84	39	867	734	比較例鋼
I	0.35	0.25	0.30	0.009	9	0.62	0.15	0.12	0.038	0.018	5	0.15	-	-	-	38	24	818	738	
J	*0.38	0.25	0.30	0.009	9	0.62	0.14	0.12	0.038	0.018	6	0.15	-	-	-	38	24	813	738	比較例鋼
K	0.27	0.35	0.54	0.012	11	0.69	0.32	0.20	0.042	0.017	7	-	0.12	-	-	54	18	853	740	本発明例鋼
L	0.27	0.35	0.54	0.012	11	*0.80	0.33	0.20	0.042	0.018	7	-	0.12	-	-	55	19	853	742	
M	*0.17	0.40	0.72	0.005	6	0.69	0.45	0.24	0.015	0.014	8	-	-	-	24	38	24	883	739	比較例鋼
N	0.20	0.40	0.72	0.005	6	0.39	0.45	0.24	0.015	0.014	8	-	-	-	23	38	24	876	734	
O	0.26	0.31	0.49	0.005	6	0.52	*0.55	0.18	0.015	0.014	8	-	-	0.18	-	38	24	856	736	比較例鋼
P	0.27	0.30	0.50	0.005	6	0.51	0.50	0.18	0.029	0.018	15	-	-	0.15	-	44	25	852	735	本発明例鋼

注1) 残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

注2) S、B、Ca、NおよびOの単位は、ppmである。

注3) *印は、本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0065】得られた各鋼は、熱間鍛造を施して厚さ20mm、幅80mm、長さ250mmの板材に成形した後、表2に示す種々の条件で焼入れ焼戻し処理を施し、いずれの板厚材もYSが110ksi以上になるように調整した。なお、一部の板材には、比較のために、1050℃の焼きならし（ノルマ）処理と、上記の直接焼入

れ処理と焼きなまし処理を施した後に本発明で規定する条件の焼入れ焼戻し処理を施し、YSが110ksi以上になるように調整した。

【0066】

【表2】

表 2

試 番	鋼 種	直接 焼入 温度 (℃)	焼戻 温度 (℃)	再加熱 焼入 温度 (℃)	焼戻 温度 (℃)	炭化物 の総量 (wt.%)	MC型 炭化物 の割合 (wt.%)	強 度		耐 SSC 性	区 分			
								YS (ksi)	TS (ksi)					
1	*A			920	650	3.1	* 4.4	119	132	×	比 較 例			
2	B					3.0	9.5	121	135	○		本発明例		
3	C					2.4	34.4	122	137	○				
4	*D				660	2.4	*42.3	122	145	×	比 較 例			
5	*E					3.6	* 4.4	129	140	×				
6	F					670	3.4	9.5	131	141		○	本発明例	
7	G				3.1		26.3	128	139	○				
8	*H				690		2.7	*43.1	130	146	×	比 較 例		
9	I					900	4.6	11.6	129	140	○		本発明例	
10	*J						*5.1	13.2	130	145	×			比 較 例
11	K				920		680	3.4	14.3	130	144	○		
12	*L					3.4		* 4.5	135	148	×	比 較 例		
13	*M			950		640		*1.7	30.8	126	145		×	本発明例
14	N				650	2.2	29.0	129	145	○	比 較 例			
15	*O				980	700	3.2	* 6.8	131	145		×	本発明例	
16	P			3.3			13.1	132	145	○		比 較 例		
17	C			1050℃/1hr			2.4	* 4.6	112	125	×			比 較 例
18	G				3.1	* 4.8	115	130	×	比 較 例				
19	C				880	650	2.5	*52.2	118		135	×	比 較 例	
20	G			900	660	3.2	*41.0	115	131		×	比 較 例		
21	B			1050	920	670	3.1	13.5	125	147	○			本発明例
22	F				950	690	3.5	14.0	131	148	○		本発明例	
23	B				950	550	920	680	3.1	12.8	124	136		
24	F			980	600	950	680	3.5	13.3	130	140	○		

注) *印は、本発明で規定する範囲を外れることを示す。

【0067】そして、熱処理して得られた各板材の炭化物の総量と、総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合を、それぞれ前述した方法によって調べた。

【0068】また、熱処理して得られた各板材の板厚中心部から、長手方向が圧延方向（L方向）で、平行部の寸法が、外径6.35mm、長さ25.4mmのNACE TM0177 Method A に規定される丸棒引張試験片を採取し、SSC試験に供した。

【0069】SSC試験は、上記のNACE TM0177 Method A に規定される方法にしたがって行った。すなわち、1気圧の硫化水素が飽和した25℃の0.5%酢酸+5%食塩水溶液中での定荷重試験であり、負荷応力は各板材のYSの85%、試験時間は720時間とした。

【0070】そして、上記のSSC試験により、割れが発生しなかったものを耐SSC性が良好「○」、発生したものを耐SSC性が不芳「×」として評価し、その結果を、炭化物の総量と、総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合と併せて、表2に示した。

【0071】表2に示す結果からわかるように、本発明例の試番2、3、6、7、9、11、14、16および

21～24は、素材鋼の化学組成、炭化物の総量および総炭化物量中に占めるMC型炭化物の割合がいずれも本発明の範囲内であり、耐SSC性が良好であった。

【0072】これに対し、比較例の試番1と5は、素材鋼のV含有量が少なく、MC型炭化物の割合が本発明で規定する範囲の下限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。また、試番4と8は、逆にV含有量が多すぎ、MC型炭化物の割合が本発明で規定する範囲の上限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。

【0073】また、試番10は、C含有量が高く、炭化物の総量が本発明で規定する範囲の上限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。試番12は、Crが高く、MC型炭化物の割合が本発明で規定する範囲の下限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。試番15は、Moが高く、MC型炭化物の割合が本発明で規定する範囲の下限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。

【0074】さらに、試番17と18は、熱処理が焼入れ焼戻しでなく、ノルマであり、MC型炭化物の割合が本発明で規定する範囲の下限値を外れるために、耐SSC性が不芳であった。また更に、試番19と20は、焼

入れ温度が低く、焼入れ時におけるMC型炭化物の固溶が不十分で、焼戻しによりMC型炭化物が多く析出しすぎたために、耐SSC性が不芳であった。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、耐硫化物応力腐食割れ＊

＊性に優れた油井用鋼を提供することができる。また、この油井用鋼は、所定の化学組成を有する鋼に焼入れ焼戻し処理を施すだけで得られるので、安価に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 邦夫
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72)発明者 大村 朋彦
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内